

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-175338

(43)Date of publication of application : 24.06.2003

(51)Int.Cl.

B01J 27/18
B01J 35/02
C01B 25/32

(21)Application number : 2001-378767

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 12.12.2001

(72)Inventor : WAKAMURA MASATO

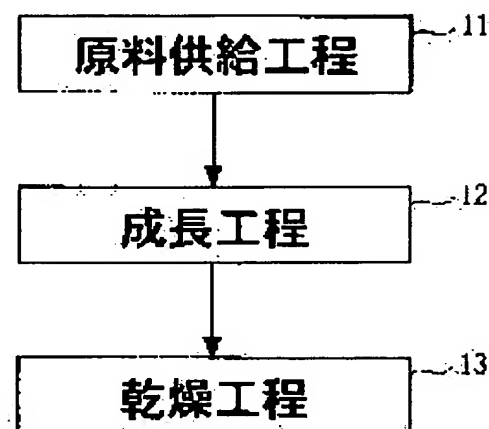
(54) METHOD FOR FORMING METAL-MODIFIED APATITE FILM HAVING PHOTOCATALYSIS AND METAL-MODIFIED APATITE FILM MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a metal-modified apatite film capable of efficiently exhibiting photocatalysis and to provide a metal-modified apatite film.

SOLUTION: The method is one for forming a metal-modified apatite film containing a photocatalytic moiety formed by replacing part of the metallic atoms contained in an apatite crystal structure by photocatalytic metallic atoms and comprises the raw material feed step 11 of feeding a raw material solution containing a raw material for forming the metal-modified apatite film onto a substrate, the growth step 12 of advancing the growth reaction of the metal-modified apatite film in the raw material solution fed onto the substrate, and the drying step 13 of drying the substrate.

第1の実施形態に係るフローチャート



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-175338
(P2003-175338A)

(43)公開日 平成15年6月24日(2003.6.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム(参考)
B 0 1 J 27/18		B 0 1 J 27/18	M 4 G 0 6 9
35/02		35/02	J
C 0 1 B 25/32		C 0 1 B 25/32	P

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-378767(P2001-378767)

(22)出願日 平成13年12月12日(2001.12.12)

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 若村 正人

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100086380

弁理士 吉田 稔 (外2名)

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA48A BB14A
BB14B BC09A BC09B BC50A
BC50B CA17 EA07 FB24

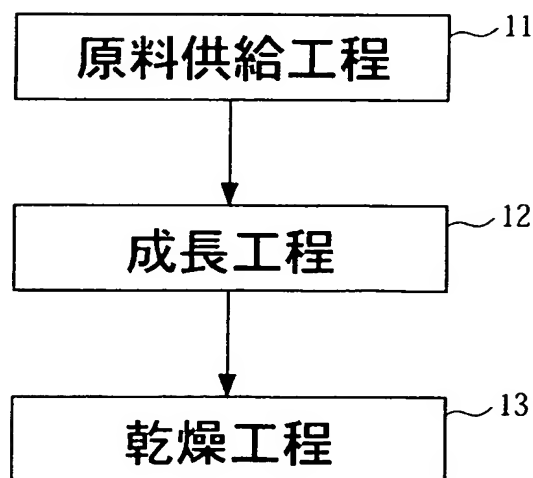
(54)【発明の名称】 光触媒機能を有する金属修飾アパタイト膜の形成方法および金属修飾アパタイト被膜材

(57)【要約】

【課題】 光触媒機能を効率良く発揮することのできる金属修飾アパタイト膜を形成する方法、および、金属修飾アパタイト膜を提供すること。

【解決手段】 アパタイト結晶構造に含まれる金属原子の一部が光触媒性金属原子であることによって形成されている光触媒性部分構造、を含む金属修飾アパタイト膜を形成するための方法において、金属修飾アパタイト膜を構成するための原料を含む原料溶液を基材に対して供給する原料供給工程11と、基材に供給された原料溶液において金属修飾アパタイト膜の成長反応を進行させる成長工程12と、基材を乾燥するための乾燥工程13とを含むこととした。

第1の実施形態に係るフローチャート



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アパタイト結晶構造に含まれる金属原子の一部が光触媒性金属原子であることによって形成されている光触媒性部分構造、を含む金属修飾アパタイト膜を形成するための方法であって、

前記金属修飾アパタイト膜を構成するための原料を含む原料溶液を、基材に対して供給する原料供給工程と、

前記基材に供給された前記原料溶液において、前記金属修飾アパタイト膜の成長反応を進行させる成長工程と、前記基材を乾燥するための乾燥工程と、を含むことを特徴とする、金属修飾アパタイト膜の形成方法。

【請求項 2】 前記金属修飾アパタイト膜の成長反応を促進させるための pH 調節剤を、前記基材に対して供給する pH 調節剤供給工程を含む、請求項 1 に記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

【請求項 3】 更に、580～660℃の温度で金属修飾アパタイト膜を焼結するための焼結工程を含む、請求項 1 または 2 に記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

【請求項 4】 前記原料供給工程の前に、前記基材上に接着層を形成するための接着層形成工程を含む、請求項 1 から 3 のいずれか 1 つに記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

【請求項 5】 基材と、当該基材上に設けられた接着層と、当該接着層上に設けられた金属修飾アパタイト膜と、を有することを特徴とする、金属修飾アパタイト被膜材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機物質などに対する親和性および吸着性に加えて光触媒機能を有する金属修飾アパタイトを、膜状に形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタン (TiO_2) などの一部の半導体物質は、光触媒機能を有することが知られている。光触媒機能を有する半導体物質では、一般に、価電子帯と伝導帯のバンドギャップに相当するエネルギーを有する光を吸収することによって、価電子帯の電子が伝導帯に遷移し、この電子遷移によって、価電子帯には正孔が生ずる。伝導帯の電子は、当該半導体物質の表面に吸着している物質に移動する性質を有し、これにより当該吸着物質は還元され得る。価電子帯の正孔は、当該半導体物質の表面に吸着している物質から電子を奪い取る性質を有し、これにより当該吸着物質は酸化され得る。

【0003】酸化チタン (TiO_2) においては、価電子帯に生ずる正孔の酸化力は非常に強い。そのため、酸化チタンに例えば有機物質が吸着すると、当該有機物質は、最終的には水と二酸化炭素に分解される場合がある。有機物質におけるこのような酸化分解反応の光触媒として機能する酸化チタンは、抗菌剤、殺菌剤、脱臭

剤、環境浄化剤などにおいて、広く利用されている。しかし、酸化チタン自体は、その表面に何らかの物質を吸着する能力に乏しい、すなわち吸着力が低い。したがって、酸化チタンの光触媒機能を十分に発揮させるためには、酸化分解されることとなる目的物質すなわち被酸化分解物質と酸化チタンとの接触効率を向上し、酸化チタンの見かけの吸着力を高める必要がある。

【0004】被酸化分解物質と酸化チタンとの接触効率を向上するための技術は、例えば特開 2000-327315 号公報に開示されている。当該公報には、光触媒機能を有する例えば酸化チタンと、吸着力の高い例えばカルシウムハイドロキシアパタイトとが原子レベルで複合化された金属修飾アパタイトが開示されている。具体的には、カルシウムハイドロキシアパタイトの結晶構造に含まれる Ca の一部が Ti に置換され、これにより、カルシウムハイドロキシアパタイト結晶構造中に、酸化チタン (TiO_2) に近似する酸化チタン様部分構造が形成されている。

【0005】カルシウムハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、以下“CaHAP”と記載する) は、歯や骨などの生体硬組織の主成分であり、人工骨、人工歯根、人工臓器などの医用材料として広く利用されている。また、CaHAP は、カチオンともアニオンともイオン交換し易いので吸着性に富んでおり、特にタンパク質などの有機物質を吸着する能力に優れていることが知られている。そのため、CaHAP については、クロマトグラフィ用吸着剤、化学センサ、イオン交換体など、幅広い分野への応用技術の研究が盛んに行われてきている。

【0006】上掲の特開 2000-327315 号公報に開示されている金属修飾アパタイトにおいては、上述のように吸着性に優れたカルシウムハイドロキシアパタイトの結晶構造中に、酸化チタン様の部分構造を設けることによって、被酸化分解物質と酸化チタン様部分構造との接触効率の向上が図られている。その結果、当該酸化チタン様部分構造は、光触媒機能を効率良く発揮することが可能になっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に開示されている金属修飾アパタイト製造方法によると、金属修飾アパタイトは粉体として得られる。当該金属修飾アパタイトを多様な製品に適用するにあたっては、それを薄膜状に加工しなければならない場合が多いところ、金属修飾アパタイト粉末を製造した後にこれを膜状に成形すると、種々の問題を生じ得る。例えば、シリカアルコキシドなどを含んだゾルゲル液に金属修飾アパタイト粉末を分散させ、当該分散液を基材上にスピコーティングして、金属修飾アパタイトを含んだ被膜を基材上に形成すると、金属修飾アパタイトの有する酸化チタン様部分構造の表面露出密度は、分散液に添加され

たシリカ成分が膜構造においても共存していることに起因して、抑制されてしまう。酸化チタン様部分構造の表面露出密度が小さいと、当該被膜の光触媒機能は低いものとなってしまう、好ましくない。

【0008】本発明はこのような事情のもとで考え出されたものであって、上述の従来の問題点を解消ないし軽減することを課題とし、光触媒機能を効率良く発揮することのできる金属修飾アパタイト膜を形成する方法、およびこれにより形成された金属修飾アパタイト膜を提供することを目的とする。

【0009】

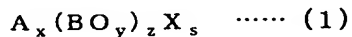
【課題を解決するための手段】本発明の第1の側面によると、アパタイト結晶構造に含まれる金属原子の一部が光触媒性金属原子であることによって形成されている光触媒性部分構造、を含む金属修飾アパタイト膜を形成するための方法が提供される。この方法は、金属修飾アパタイト膜を構成するための原料を含む原料溶液を基材に対して供給する原料供給工程と、基材に供給された原料溶液において金属修飾アパタイト膜の成長反応を進行させる成長工程と、基材を乾燥するための乾燥工程と、を

含むことを特徴とする。

【0010】金属修飾アパタイト膜において、その主要骨格を構成するアパタイトは、次のような一般式によって表すことができる。

【0011】

【化1】



【0012】上式におけるAは、Ca、Co、Ni、Cu、Al、La、Cr、Fe、Mgなどの各種の金属原子を表す。Bは、P、Sなどの原子を表す。Xは、水酸基(—OH)やハロゲン原子(例えば、F、Cl)などである。より具体的には、アパタイトとしては、例えば、ハイドロキシアパタイト、フルオロアパタイト、クロロアパタイト、リン酸三カルシウム、リン酸水素カルシウムなどが挙げられる。本発明において好適に用いることのできるアパタイトは、上式におけるXが水酸基(—OH)であるハイドロキシアパタイトである。より好ましくは、上式におけるAがカルシウム(Ca)であって、Bがリン(P)であって、Xが水酸基(—OH)であるカルシウムハイドロキシアパタイト(CaHAP)、即ちCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂である。

【0013】本発明における光触媒性金属原子とは、酸化物の状態で光触媒中心として機能し得る金属原子をいい、例えば、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、鉄(Fe)、タングステン(W)などが挙げられる。このような光触媒性金属原子が、上掲の一般式で表されるアパタイトの結晶構造を構成する金属原子の一部としてアパタイト結晶構造中に取り込まれることによって、アパタイト結晶構造中に光触媒機能を発揮し得る光触媒性

部分構造が形成される。光触媒性部分構造とは、より具体的には、上式におけるAの一部に代わって取り込まれる光触媒性金属原子と、上式における酸素原子とからなり、光触媒機能を有する金属酸化物の構造に相当するものであると考えられる。

【0014】上述のような本発明の第1の側面によると、光触媒機能を効率良く発揮することのできる金属修飾アパタイト膜を形成することができる。具体的には、光触媒性部分構造を含む本発明の金属修飾アパタイト膜は、他の共存物質を取込むことなく、基材上に成長形成される。そのため、光触媒中心である光触媒性部分構造の、膜表面における露出密度については、金属修飾アパタイトを粉末状に製造した後にこれをゾルゲル法などにより膜状に成形されたものよりも、本発明に係る金属修飾アパタイト膜の方が、大きい。併せて、アパタイトにおける光触媒性部分構造以外の領域、すなわち吸着性に富んだ金属非修飾アパタイト構造領域の膜表面露出密度も、金属修飾アパタイト粉末をゾルゲル法などにより成膜されたものよりも、本発明に係る金属修飾アパタイト膜の方が、大きい。これらの理由により、本発明によって形成される金属修飾アパタイト膜では、目的物質と光触媒性部分構造との接触効率が高くなる。その結果、本発明によって形成される金属修飾アパタイト膜は、光触媒機能を効率良く発揮することが可能となるのである。

【0015】好ましい実施の形態では、金属修飾アパタイト膜の成長反応を促進させるためのpH調節剤を、基材に対して供給するpH調節剤供給工程を含む。このように、金属修飾アパタイト膜の成長反応を促進する反応系とすることにより、膜形成の効率化を図ることができる。pH調節剤としては、例えばアンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液を使用することができる。また、乾燥工程を、100～200℃の温度で行うと、金属修飾アパタイト膜を良好に乾燥することができる。

【0016】好ましい実施の形態では、更に、580～660℃の温度で金属修飾アパタイト膜を焼結するための焼結工程を含む。このような構成により、金属修飾アパタイト膜の光触媒機能を向上させ得ることが、発明者によって確認されている。

【0017】好ましい実施の形態では、原料供給工程の前に、基材上に接着層を形成するための接着層形成工程を含む。より好ましくは、接着層形成工程では、ゾルゲル法により非完全硬化状態にあるシリカ層が形成され、焼結工程では、シリカ層は、加熱により、金属修飾アパタイト膜と接しつつ完全硬化状態とされる。このような構成によると、成長形成した金属修飾アパタイト膜と基材との接合性を確保することができる。

【0018】好ましい実施の形態では、原料供給工程は、カルシウムイオンを含む水溶液を、基材に対して噴霧する工程と、チタンイオンを含む水溶液を、基材に対

して噴霧する工程と、リン酸イオンを含む水溶液を、基材に対して噴霧する工程とを含む。このような構成によると、金属修飾アパタイト膜として、膜状のチタン修飾カルシウムハイドロキシアパタイト（以下“Ti-CaHAP”と記載する）が成長形成される。Ti-CaHAPは、特に優れた光触媒機能を発揮することができる。

【0019】好ましい実施の形態では、光触媒性金属原子は、アパタイト結晶構造に含まれる全金属原子に対して3~11mol%の比率で存在する。このような構成により、金属修飾アパタイト膜において、良好な光触媒機能を確保することができる。

【0020】本発明の第2の側面によると、金属修飾アパタイト被膜材が提供される。この金属修飾アパタイト被膜材は、基材と、当該基材上に設けられた接着層と、当該接着層上に設けられた金属修飾アパタイト膜とを有することを特徴とする。好ましくは、接着層は、ゾルゲル法により形成されたシリカ層である。

【0021】このような構成の金属修飾アパタイト被膜材は、本発明の第1の側面において上述した好ましい実施の形態の一つにより製造することができる。したがって、本発明の第2の側面によっても、当該好ましい実施の形態で上述したのと同様の効果が奏される。

【0022】

【本発明の実施の形態】図1は、本発明の第1の実施形態に係る金属修飾アパタイト膜形成方法のフローチャートである。本実施形態では、原料供給工程11、成長工程12、および乾燥工程13の一連の工程が行われる。図2は、図1のフローチャートにしたがって形成された金属修飾アパタイト膜を有する、金属修飾アパタイト被膜材100の部分断面図である。

【0023】まず、原料供給工程11では、金属修飾アパタイトを構成する原料を含む溶液を、基材101に対して供給する。例えば、上掲のアパタイト一般式におけるA、BO_y、X、および光触媒性金属イオンなどを含んだ水溶液を基材101に対して噴霧することによって、供給することができる。基材101としては、金属製、セラミック製、プラスチック製、ガラス製、木製のものをを用いることができる。

【0024】金属修飾アパタイト膜としてTi-CaHAP膜を形成する場合には、Ca供給溶液としては、硝酸カルシウム水溶液などを用いることができる。PO₄供給溶液としては、リン酸水溶液などを用いることができる。水酸基は、水溶液中に含まれている。光触媒性金属としてのTiの供給溶液としては、塩化チタン水溶液や硫酸チタン水溶液を用いることができる。なお、これら原料溶液については、相互に反応しない組み合わせで、単一の溶液として調製してもよい。

【0025】図2に示す金属修飾アパタイト膜102のアパタイト結晶構造に含まれる全金属原子に対する光触

媒性金属原子の存在率は、金属修飾アパタイト膜102の吸着性および光触媒機能の両方を効果的に向上するという観点より、3~11mol%の範囲が好ましい。すなわち、例えばTi-CaHAPでは、Ti/(Ti+Ca)の値が0.03~0.11（モル比）であるのが好ましい。当該存在率が15mol%を上回ると、結晶構造が乱れてしまう場合があり、顕著な効果を期待することはできない。当該存在率が3mol%を下回ると、過剰な吸着サイトに吸着した物質が、少ない触媒サイトでは充分に処理されない状態となり、触媒効率上、好ましくない。したがって、原料供給工程11では、形成される金属修飾アパタイト膜102における光触媒性金属原子の存在率が3~11mol%となるように、各原料溶液について濃度および供給量を決定し、供給すべき相対的な物質量を調整するのが好ましい。

【0026】次に、成長工程12では、前工程で基材101上に供給された原料溶液において、金属修飾アパタイト膜が成長形成される。本工程では、光触媒性金属イオンが、アパタイト結晶構造に取り込まれ、アパタイト膜において光触媒性部分構造が形成される。金属修飾アパタイト膜としてTi-CaHAP膜を形成する場合には、CaHAPの結晶構造におけるCa位置にTiが取り込まれる。このような膜成長反応においては、成長反応が有意に進行するための適切なpH領域が存在する場合が多いところ、本実施形態では、成長工程12における膜成長を促進すべく、原料供給工程とともに又は原料供給工程とは別に、原料溶液のpHを調節するためのpH調節剤を基材101に供給してもよい。例えば、金属修飾アパタイト膜としてTi-CaHAP膜を形成する場合には、pH調節剤としてアンモニア水溶液や水酸化ナトリウム水溶液を基材101に対して噴霧して、原料溶液のpHを、8~10の範囲に調節するのが好ましい。また、本工程は、膜成長反応を有意に進行させるべく、20~30℃の温度範囲で行うのが好ましい。

【0027】次に、乾燥工程では、基材101上に成長形成された金属修飾アパタイト膜102を乾燥器内で乾燥する。乾燥温度は、100~200℃が好ましい。本工程により、原料溶液やpH調節剤における溶媒が、金属修飾アパタイト膜102および基材101から除去される。

【0028】以上のような一連の工程を経ることによって、図2に示すように、基材101上に金属修飾アパタイト膜102が成長形成された金属修飾アパタイト被膜材100を得ることができる。図3は、金属修飾アパタイト膜102としてTi-CaHAP膜を形成した場合の、金属修飾アパタイト膜102の表面化学構造のモデルを表す。図3に示すように、アパタイト結晶構造中にTiが取り込まれることによって、アパタイトにおいて、Tiを中心とした光触媒性部分構造が形成される。当該光触媒性部分構造以外の領域は、通常のCaHAP

と同様の吸着力を有する。このような金属修飾アパタイト膜 102 では、光触媒性部分構造による触媒サイトと、有機物などの特定の被吸着物質（図示せず）の吸着サイトとが、同一結晶面上において、即ち、単一膜の露出面において、原子レベルのスケールで散在している。したがって、金属修飾アパタイト膜 102 は、光触媒機能および高い吸着力を併有し、目的物質の吸着と分解とを同時的かつ均一に効率よく行うことができ、その結果、光触媒機能を効率良く発揮することが可能なのである。

【0029】図 4 は、本発明の第 2 の実施形態に係る金属修飾アパタイト膜形成方法のフローチャートである。本実施形態では、原料供給工程 21、成長工程 22、乾燥工程 23、および焼結工程 24 の一連の工程が行われる。原料供給工程 21 から乾燥工程 23 までについては、第 1 の実施形態において原料供給工程 11 から乾燥工程 13 までに関して上述したのと同様である。したがって、本実施形態の原料供給工程 21 から乾燥工程 23 までを経ることによっても、図 2 に示したのと同様の金属修飾アパタイト被膜材 100 が得られる。

【0030】乾燥工程 23 の後の焼結工程 24 では、金属修飾アパタイト被膜材 100 を加熱することによって、金属修飾アパタイト膜 102 を焼結する。焼結温度は、580～660℃の範囲が好ましい。本工程を経ることによって、金属修飾アパタイト膜 102 の光触媒機能ないし光触媒活性が向上する。したがって、本実施形態によると、光触媒性部分構造の膜表面露出密度が第 1 の実施形態のそれと同一であっても、更に良好な光触媒機能を発揮する金属修飾アパタイト膜 102 を形成することが可能である。

【0031】図 5 は、本発明の第 3 の実施形態に係る金属修飾アパタイト膜形成方法のフローチャートである。本実施形態では、接着層形成工程 30、原料供給工程 31、成長工程 32、乾燥工程 33、および焼結工程 34 の一連の工程が行われる。図 6 は、図 5 のフローチャートにしたがって形成された金属修飾アパタイト膜を有する金属修飾アパタイト被膜材 300 の部分断面図である。

【0032】本実施形態の接着層形成工程 30 では、基材 301 に対する金属修飾アパタイト膜 302 の接合性を向上させるための接着層 303 が形成される。本工程においては、まず、シリカアルコキシドをイソプロピルアルコール（IPA）に溶解させたゾルゲル液を基材 301 に対して噴霧することによって、基材 301 をプレコーティングする。次に、60～90℃で 1 次加熱することによって、このプレコート層を半硬化状態とすることによって、接着層 303 を形成することができる。ここで、プレコートないし接着層 303 の半硬化状態とは、ある程度硬化反応が進行しつつ更に硬化反応が進行し得る、非完全硬化状態をいうものとする。

【0033】本実施形態の原料供給工程 31 では、前工程で形成された接着層 303 上に対して、金属修飾アパタイトを構成するための原料を含む溶液を供給する。この接着層形成工程 31 から乾燥工程 33 までについては、第 1 の実施形態において原料供給工程 11 から乾燥工程 13 までに関して上述したのと同様である。ただし、本実施形態では、金属修飾アパタイト膜 302 は、図 6 に示すように、接着層 303 を介して基材 301 上に成長形成される。

【0034】乾燥工程 33 の後の焼結工程 34 では、金属修飾アパタイト被膜材 300 を 2 次加熱することによって、金属修飾アパタイト膜 302 を焼結するとともに、接着層 303 については半硬化状態から完全硬化状態へと硬化反応を進行させる。焼結温度は、580～660℃の範囲が好ましい。本工程を経ることによって、金属修飾アパタイト膜 302 の光触媒機能ないし光触媒活性が向上する。また、本工程で接着層 303 が完全硬化状態へと変化することによって、金属修飾アパタイト膜 302 と接着層 303 との間において、これらの界面におけるアンカー効果に起因して密着性が増大する。その結果、金属修飾アパタイト膜 302 の基材 301 に対する接合性が向上する。なお、金属修飾アパタイト膜 302 として Ti-Ca HAP 膜を形成した場合の金属修飾アパタイト膜 302 の表面化学構造も、第 1 の実施形態に関して示した図 3 のモデル構造をとる。

【0035】

【実施例】次に、本発明の実施例について、比較例とともに説明する。

【0036】

【実施例 1】＜金属修飾アパタイト膜の形成＞金属修飾アパタイトとしての Ti-Ca HAP の原料溶液である、0.9M の硝酸カルシウム水溶液と、0.1M の塩化チタン水溶液と、0.6M のリン酸水溶液とを調製した。次に、原料供給工程において、これら原料溶液をガラス製の基材（商品名：パイレックス、50mm×40mm×2mm）に対して噴霧した。各原料溶液の供給量は、基材 1cm² あたり 5μl/s とした。このとき、pH 調節剤としての 1mM の水酸化カリウム水溶液も、基材 1cm² あたり 5μl/s の供給量で基材に対して噴霧し、金属修飾アパタイト膜の成長反応が進行し易い条件とした。このような原料供給工程の後、成長工程において、30℃で 5 分間放置して、金属修飾アパタイト膜を成長させた。次に、乾燥工程において、150℃の乾燥器内で、当該基材を乾燥させた。その結果、薄状の Ti-Ca HAP が基材上で固化した。このようにして、本実施例の金属修飾アパタイト膜が形成された金属修飾アパタイト被膜材サンプルが得られた。この金属修飾アパタイト（Ti-Ca HAP）膜における Ti と Ca の存在比率は、Ti:Ca=1:9 であった。すなわち、金属修飾アパタイト結晶構造に含まれる全金属原子

に対する光触媒性金属原子であるTiの存在率は、10 mol%であった。TiとCaの存在比率は、ICP-AES（プラズマ発光分析）による定量分析に基づいて同定した。なお、原料供給工程における原料溶液の噴霧時間を30秒～5分の範囲で調節することにより、最終的に形成される金属修飾アパタイト膜の膜厚を0.1～1 μmの範囲で制御可能であることが確認されている。

【0037】＜光触媒活性評価＞上述のようにして形成された金属修飾アパタイト膜の光触媒活性を調べた。具体的には、上述のようにして得られた金属修飾アパタイト被膜材を密封デシケータ内に配置し、当該デシケータ内に、気相濃度が200 ppmになるまでアセトアルデヒド（CH₃CHO）を導入した。アセトアルデヒドの導入完了から24時間は、放置した。この24時間放置の後、金属修飾アパタイト膜全体に対してデシケータの上方から光量1.0 mWの紫外線光を24時間にわたって1次照射した。続いて、紫外線照射を停止して、24時間放置した。続いて、1次照射と同一条件で、紫外線光を24時間にわたって2次照射した。アセトアルデヒドの導入完了から所定時間経過時におけるデシケータ内のガスをサンプリングして、当該サンプリングガスに含まれる各ガス成分の濃度をガスクロマトグラフィーにより測定した。本実施例における金属修飾アパタイト膜はTi-Ca HAPよりなり、Ti-Ca HAPはアセトアルデヒドの二酸化炭素および水への分解を光触媒するところ、デシケータ内に残存するアセトアルデヒドおよびその分解により発生した二酸化炭素（CO₂）の濃度を縦軸にとり、経過時間を横軸にとってプロットすると、図7に示すグラフが得られた。

【0038】図7において、曲線41はアセトアルデヒド濃度の時間変化を表し、曲線42は二酸化炭素濃度の時間変化を表す。図7のグラフによると、紫外線照射時（経過時間：24～48 hおよび72～96 h）に、アセトアルデヒドの分解が進行していることが判る。このような結果から、本実施例の金属修飾アパタイト膜は、アセトアルデヒドの分解反応において、光触媒活性を示すことが理解されよう。

【0039】

【比較例1】アパタイト膜の形成において、0.1 Mの塩化チタン水溶液を噴霧しなかった以外は、実施例1と同一の条件および方法を採用して、実施例1と同面積のカルシウムヒドロキシアパタイト（Ca HAP）膜を形成した。このCa HAP膜には、Tiが取りこまれていない。このCa HAP膜について、実施例1と同一の条件および方法により光触媒活性の有無を調べたところ、紫外線照射に誘起されるアセトアルデヒドの分解は、確認されなかった。

【0040】

【実施例2～実施例4】実施例1と同一の条件および方法で金属修飾アパタイト（Ti-Ca HAP）膜が形成

された金属修飾アパタイト被膜材サンプルを3つ用意した。各サンプルを、650℃（実施例2）、600℃（実施例3）、または550℃（実施例4）の温度で30分間加熱し、各金属修飾アパタイト膜を焼結した。各サンプルについて、個別に次のような活性測定を行った。まず、サンプルを密封デシケータ内に配置し、当該デシケータ内に、気相濃度が所定濃度になるまでアセトアルデヒドを導入した。続いて、サンプルの金属修飾アパタイト膜全体に対してデシケータの上方から光量1.0 mWの紫外線光を24時間にわたって照射した。紫外線の照射開始から所定時間経過時におけるデシケータ内のガスをサンプリングして、当該サンプリングガスに含まれる各ガス成分の濃度をガスクロマトグラフィーにより測定した。なお、アセトアルデヒドの初期濃度は、実施例間で異ならせた。このような3つのサンプルについての活性測定の結果、図8に示すグラフが得られた。

【0041】図8のグラフにおいて、右の縦軸はデシケータ内に残存するアセトアルデヒドの濃度を表し、左の縦軸は発生した二酸化炭素の濃度を表し、横軸は経過時間を表す。また、曲線51、61、71は、各々、実施例2、3、4におけるアセトアルデヒド濃度の時間変化を表し、曲線52、62、72は、各々、実施例2、3、4における二酸化炭素濃度の時間変化を表す。図8のグラフによると、焼結温度にかかわらず、実施例2～4の金属修飾アパタイト膜は光触媒活性を示すことが理解されよう。また、焼結温度が650℃（実施例2）および600℃（実施例3）である場合、焼結温度が550℃である場合よりも、アセトアルデヒド濃度の低下が急峻であり、金属修飾アパタイト膜の触媒活性が高いことが理解されよう。

【0042】

【実施例5】ガラス製の基材（商品名：パイレックス、50 mm×40 mm×2 mm）上にゾルゲル法により接着層を形成した。具体的には、まず、シリカ粉末をIPAに分散させたゾルゲル液を基材に対して噴霧することによって、基材301をシリカによってプレコーティングした。次に、70℃で1次加熱することによって、このプレコートを半硬化状態として接着層を形成した。次に、実施例1と同一の条件および方法で、原料供給工程、成長工程、乾燥工程を行い、接着層上に金属修飾アパタイト膜（Ti-Ca HAP）を形成した。次に、600℃の温度で30分間、2次加熱することにより金属修飾アパタイト膜を焼結した。このとき、金属修飾アパタイト膜と基材との間に介在している接着層については、半硬化状態から完全硬化状態へと硬化反応を進行させた。本実施例の金属修飾アパタイト膜について、実施例2と同一の条件および方法で光触媒活性を調べたところ、実施例2と略同一の活性を示した。

【0043】以上のまとめとして、本発明の構成およびそのバリエーションを以下に付記として列挙する。

【0044】（付記1）アパタイト結晶構造に含まれる金属原子の一部が光触媒性金属原子であることによって形成されている光触媒性部分構造、を含む金属修飾アパタイト膜を形成するための方法であって、前記金属修飾アパタイト膜を構成するための原料を含む原料溶液を、基材に対して供給する原料供給工程と、前記基材に供給された前記原料溶液において、前記金属修飾アパタイト膜の成長反応を進行させる成長工程と、前記基材を乾燥するための乾燥工程と、を含むことを特徴とする、金属修飾アパタイト膜の形成方法。

（付記2）前記金属修飾アパタイト膜の成長反応を促進させるためのpH調節剤を、前記基材に対して供給するpH調節剤供給工程を含む、付記1に記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

（付記3）前記pH調節剤は、アンモニア水溶液または水酸化ナトリウム水溶液である、付記2に記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

（付記4）前記乾燥工程は、100～200℃の温度で行う、付記1から3のいずれか1つに記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

（付記5）更に、580～660℃の温度で金属修飾アパタイト膜を焼結するための焼結工程を含む、付記1から4のいずれか1つに記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

（付記6）前記原料供給工程の前に、前記基材上に接着層を形成するための接着層形成工程を含む、付記1から5のいずれか1つに記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

（付記7）前記接着層形成工程では、ゾルゲル法により非完全硬化状態にあるシリカ層が形成され、前記焼結工程では、前記シリカ層は、加熱により、前記金属修飾アパタイト膜と接しつつ完全硬化状態とされる、付記6に記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

（付記8）前記原料供給工程は、カルシウムイオンを含む水溶液を、前記基材に対して噴霧する工程と、チタンイオンを含む水溶液を、前記基材に対して噴霧する工程と、リン酸イオンを含む水溶液を、前記基材に対して噴霧する工程と、を含む、付記1から7のいずれか1つに記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

（付記9）前記光触媒性金属原子は、前記アパタイト結晶構造に含まれる全金属原子に対して0.5～10mol%の比率で存在する、付記1から8のいずれか1つに記載の金属修飾アパタイト膜の形成方法。

（付記10）基材と、当該基材上に設けられた接着層と、当該接着層上に設けられた金属修飾アパタイト膜

と、を有することを特徴とする、金属修飾アパタイト被膜材。

（付記11）前記接着層は、ゾルゲル法により形成されたシリカ層である、付記10に記載の金属修飾アパタイト被膜材。

【0045】

【発明の効果】本発明によると、光触媒機能を有する金属修飾アパタイトを膜状に形成するに際し、光触媒機能を効率良く発揮することができる金属修飾アパタイト膜を形成することができる。当該金属修飾アパタイト膜を焼結することによって、触媒活性の高い金属修飾アパタイト膜を得ることができる。また、金属修飾アパタイト膜と基材との間に所定の接着層を設けることによって、基材に対する接合強度の高い金属修飾アパタイト膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る金属修飾アパタイト膜形成方法のフローチャートである。

【図2】図1のフローチャートにしたがって形成された金属修飾アパタイト膜を有する金属修飾アパタイト被膜材の部分断面図である。

【図3】本発明に係る金属修飾アパタイト膜の表面化学構造のモデルを表す。

【図4】本発明の第2の実施形態に係る金属修飾アパタイト膜形成方法のフローチャートである。

【図5】本発明の第3の実施形態に係る金属修飾アパタイト膜形成方法のフローチャートである。

【図6】図5のフローチャートにしたがって形成された金属修飾アパタイト膜を有する金属修飾アパタイト被膜材の部分断面図である。

【図7】実施例1におけるガスクロマトグラフィの結果をプロットしたグラフである。

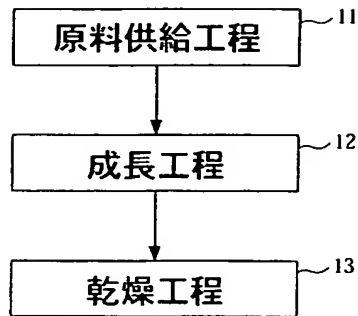
【図8】実施例2～実施例4におけるガスクロマトグラフィの結果をプロットしたグラフである。

【符号の説明】

11, 21, 31	原料供給工程
12, 22, 32	成長工程
13, 23, 33	乾燥工程
24, 34	焼結工程
30	接着層形成工程
100, 300	金属修飾アパタイト被膜材
101, 301	基材
102, 302	金属修飾アパタイト膜
303	接着層

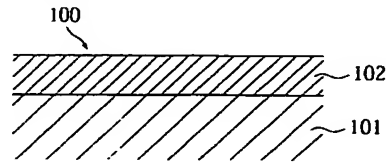
【図 1】

第 1 の実施形態に係るフローチャート



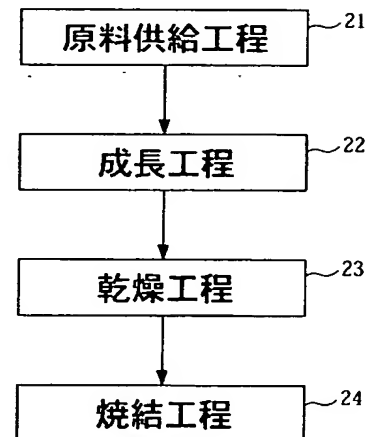
【図 2】

第 1 の実施形態に係る金属アパタイト被膜材の部分断面図



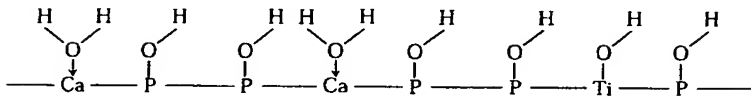
【図 4】

第 2 の実施形態に係るフローチャート



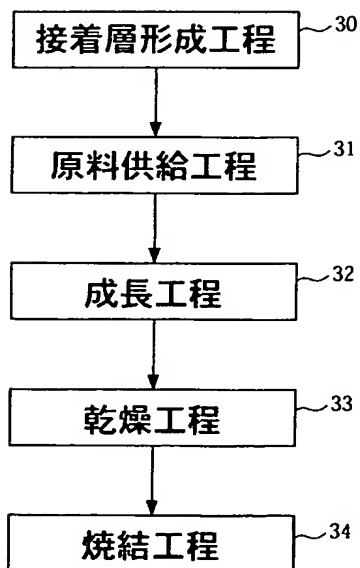
【図 3】

本発明に係る金属修飾アパタイト膜の表面化学構造モデル



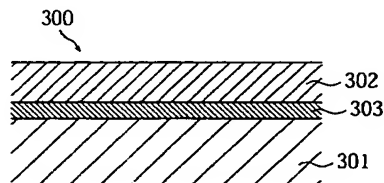
【図 5】

第 3 の実施形態に係るフローチャート



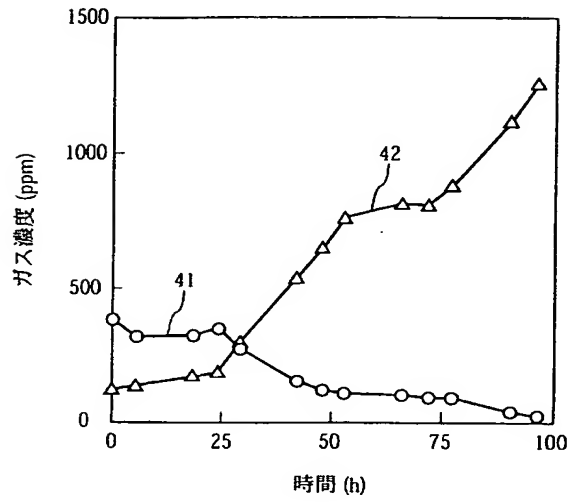
【図 6】

第 3 の実施形態に係る金属アパタイト被膜材の部分断面図



【図 7】

実施例1に係る金属装飾アパタイト膜の触媒活性



【図 8】

実施例2～4に係る金属装飾アパタイト膜の触媒活性

